

COM. US 2003/0039910 A1

ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER**Patent number:** JP2002287426/**Publication date:** 2002-10-03**Inventor:** SHIRAI EIJI; AOKI KATSUTOSHI; MARUTA MASAYUKI**Applicant:** KAO CORP**Classification:****- international:** G03G9/087**- european:****Application number:** JP20010091327 20010327**Priority number(s):****Also published as:**

US2003039910 (A)



DE10213866 (A1)

Abstract of JP2002287426

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic toner showing excellent low temperature fixing property with which images having preferable storage property and high quality can be obtained.

SOLUTION: The electrophotographic toner contains a binder resin containing crystalline polyester and an amorphous resin. The proportion of the crystalline polyester is 1 to 40 wt.% in the binder resin and $\geq 90\%$ of the dispersion domains of the crystalline polyester has 0.1 to 2 μm diameter.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-287426
(P2002-287426A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 3 1 2 H 0 0 5 3 8 1

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-91327 (P2001-91327)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成13年3月27日 (2001.3.27)	(72) 発明者	白井 英治 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(72) 発明者	青木 克敏 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
		(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】優れた低温定着性を有し、かつ保存性が良好で高品質な画像が得られる電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを含有した結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーであって、前記結晶性ポリエステルの含有量が結着樹脂中1～40重量%であり、前記結晶性ポリエステルの分散ドメインの90%以上が、直径0.1～2μmである電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを含有した結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーであって、前記結晶性ポリエステルの含有量が結着樹脂中1～40重量%であり、前記結晶性ポリエステルの分散ドメインの90%以上が、直径0.1～2 μ mである電子写真用トナー。

【請求項2】 結晶性ポリエステルの軟化点が、85～150℃である請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 結晶性ポリエステルが炭素数2～6の脂肪族ジオールを80モル%以上含有したアルコール成分と炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸化合物を80モル%以上含有したカルボン酸成分を縮重合させて得られた樹脂であり、非晶質樹脂が脂肪族化合物を5～70重量%含有してなる原料モノマーを重合させて得られた樹脂である請求項1又は2記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 結着樹脂を含む成分を混練機により溶融混練する工程を有する方法により得られる請求項1～3いずれか記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像の現像に用いられる電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真の大きな課題の一つである低温定着性の向上を目的として、ガラス転移点の低い非晶質結着樹脂を含有したトナーや、低融点のワックスを含有したトナーが提案されているが、これらのトナーでは、低温定着性の向上に限度があり、ガラス転移点の低い非晶質樹脂や低融点のワックスを大量に添加するとトナーの保存性が悪化しやすい。そこで、より低温定着性に優れた結晶性ポリエステルの結着樹脂としたトナーが検討されている。しかしながら、結晶性ポリエステルは前記のような優れた特性を有する一方で、単独で使用时には、保存性や耐オフセット性が悪化し、定着可能温度域がせまくなるという欠点を有する。

【0003】そこで、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを併用したトナーが報告されているが、特公平5-442032号公報に記載のトナーでは、結晶性ポリエステルの分散が不十分であるため、良好な帯電均一性が得られない。

【0004】また、特公昭62-39428号公報に記載のトナーのように、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの骨格がほぼ同じであると、結晶性ポリエステルの分散性が高すぎて、トナー表面に多量に露出した結晶性ポリエステルが保存性の悪化を招く。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた低温定着性を有し、かつ保存性が良好で高品質な画像が得ら

れる電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを含有した結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーであって、前記結晶性ポリエステルの含有量が結着樹脂中1～40重量%であり、前記結晶性ポリエステルの分散ドメインの90%以上が、直径0.1～2 μ mである電子写真用トナーに関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを結着樹脂として含有したトナーにおいて、結晶性ポリエステルの分散性が適度に調整されている点に特徴を有する。結晶性ポリエステルの配合量が多すぎる、あるいは結晶性ポリエステルと非晶質樹脂との相溶性が高すぎると、トナー表面に多量に露出した結晶性ポリエステルにより、トナーの保存性が悪化し、結晶性ポリエステルの分散性が不十分であると帯電の不均一化に伴う画像の劣化を招く。そこで、本発明者らが、結晶性ポリエステルの分散性とその作用効果について鋭意検討した結果、結晶性ポリエステルの分散ドメインの90%以上が直径0.1～2 μ m、好ましくは90%以上が直径0.1～2 μ mであり、かつ直径0.1～1 μ mの分散ドメインが50%以上がであると、低温定着性、保存性及び帯電均一性のいずれもが達成されることを見出した。なお、本発明において、分散ドメインとは直径0.05 μ m以上のドメインを指し、「結晶性ポリエステルの分散ドメインの90%以上が直径0.1～2 μ mである」とは、トナー粒子を顕微鏡を用いて2000倍の倍率で観察した際に、分散ドメインの90面積%以上が、直径0.1～2 μ mであることを指し、また分散ドメインが楕円径の場合、長軸と短軸の長さの平均値を直径とする。

【0008】結晶性ポリエステルの分散性は、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂に用いられる原料モノマーの組み合わせ、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の軟化点、トナー製造時における結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の混練条件等を考慮することにより、適宜調整できる。

【0009】本発明における結着樹脂は、前記のとおり、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂を含有する。結着樹脂には、ポリエステル以外の結晶性樹脂が適宜含有されていてもよいが、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の総量は、結着樹脂中、50～100重量%が好ましく、80～100重量%がより好ましく、100重量%が特に好ましい。

【0010】本発明において、結晶性ポリエステルは、炭素数が2～6、好ましくは4～6の脂肪族ジオールを80モル%以上含有したアルコール成分と炭素数が2～8、好ましくは4～6、より好ましくは4の脂肪族ジカルボン酸化合物を80モル%以上含有したカルボン酸成分を縮重合させて得られた樹脂（以下、脂肪族系結晶性

ポリエステルという)が好ましい。

【0011】炭素数2～6の脂肪族ジオールとしては、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、1, 2-アプロピレングリコール、1, 3-アプロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール等が挙げられ、特に α , ω -直鎖アルキルジオールが好ましい。

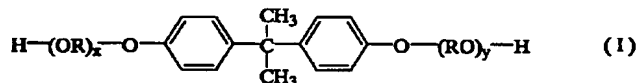
【0012】炭素数2～6の脂肪族ジオールは、アルコール成分中に、80モル%以上、好ましくは90～100

0モル%、より好ましくは95～100モル%含有されているのが望ましく、特にその中の1種の脂肪族ジオールが、アルコール成分中の70モル%以上、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85～95モル%を占めているのが望ましい。

【0013】炭素数2～6の脂肪族ジオール以外にアルコール成分に含まれていてもよい2価のアルコール成分としては、式(I)：

【0014】

【化1】



【0015】(式中、Rは炭素数2又は3のアルキレン基、x及びyは正の数を示し、xとyの和は1～16、好ましくは1.5～5.0である)で表される、ポリオキシアプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アロパン、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族アルコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、水添ビスフェノールA等が挙げられる。

【0016】3価以上の多価アルコール成分としては、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール；ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルアロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールアロパン等の脂肪族アルコール；1, 4-ソルビタン等の脂環式アルコール等が挙げられる。

【0017】炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。なお、脂肪族ジカルボン化合物とは、前記の如く、脂肪族ジカルボン酸、その無水物及びそのアルキル(炭素数1～3)エステルを指すが、これらの中では、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【0018】炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸化合物は、カルボン酸成分中に、80モル%以上、好ましくは90～100モル%、より好ましくは95～100モル

%含有されているのが望ましく、特にその中の1種の脂肪族ジカルボン酸化合物が、カルボン酸成分中の80モル%以上、好ましくは90～100モル%以上を占めているのが望ましい。

【0019】炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸化合物以外にカルボン酸成分に含まれていてもよい2価のカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸；セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸の脂肪族カルボン酸；シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式カルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。

【0020】3価以上の多価カルボン酸成分としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシアロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸等の脂環式カルボン酸；及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等の誘導体等が挙げられる。

【0021】アルコール成分とカルボン酸成分は、不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒、重合禁止剤等を用いて、120～230℃の温度で反応させること等により縮重合させることができる。具体的には、樹脂の強度を上げるために全単量体を一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために2価の単量体を先ず反応させた後、3価以上の単量体を添加して反応させる等の方法を用いてもよい。また、重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよい。

【0022】なお、本発明において、「結晶性」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比(軟化点/ピーク温度)が0.9以上1.1未満、好ましくは0.98～

1.05であることをいい、また「非晶質」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比(軟化点/ピーク温度)が1.1~4.0、好ましくは1.5~3.0であることをいう。

【0023】結晶性ポリエステルは、好ましくは85~150℃、より好ましくは100~140℃、特に好ましくは110~130℃であり、融解熱の最大ピーク温度は、好ましくは77~150℃、より好ましくは90~140℃、特に好ましくは110~130℃である。

【0024】なお、結晶性ポリエステルが2種以上の樹脂からなる場合は、その少なくとも1種、好ましくはそのいずれもが以上に説明した結晶性ポリエステルであるのが望ましい。

【0025】結晶性ポリエステルの含有量は、保存性及び低温定着性の観点から、結着樹脂中、1~40重量%、好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~35重量%である。

【0026】非晶質樹脂は、ポリエステル、ポリエステルポリアミド、スチレンアクリル樹脂等のいずれであってもよいが、本発明では、定着性及び結晶性ポリエステルとの相溶性の観点から、ポリエステルが好ましい。

【0027】非晶質ポリエステルは、原料モノマーとして、多価アルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分とを縮重させて得られる。

【0028】多価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

【0029】また、多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

【0030】非晶質ポリエステルも、結晶性ポリエステルと同様にして製造することができる。

【0031】一般に、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とは相溶性が低い。しかし、結晶性ポリエステルと非晶

質樹脂の骨格が類似していると、両者が相溶しやすいため、結晶性ポリエステルの分散性を所望の範囲とするためには、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂は、ある程度異なる骨格を有していることが好ましい。

【0032】本発明では、脂肪族系結晶性ポリエステルには、非晶質樹脂として脂肪族化合物を5~70重量%、好ましくは10~50重量%含有した原料モノマーを重合させて得られた樹脂を組み合わせるのが好ましく、結晶性ポリエステルが芳香族化合物を0.1~10重量%含有した原料モノマーを縮重させて得られた樹脂の場合は、非晶質樹脂として芳香族化合物を50~95重量%、好ましくは60~90重量%含有した原料モノマーを重合させて得られた樹脂が好ましい。また、脂肪族化合物を20~70重量%含有した原料モノマーを重合させて得られた非晶質樹脂をつなぎとして併用することにより、脂肪族系結晶性ポリエステルと、芳香族化合物を50~95重量%、好ましくは60~90重量%含有した原料モノマーを重合させて得られた非晶質樹脂とを組み合わせても、結晶性ポリエステルの分散性を高めることもできる。なお、本発明において、芳香族化合物とは、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸等の芳香環を有する化合物をいい、脂肪族化合物とは、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ドデセニルコハク酸、フマル酸等の芳香族環を有さない化合物をいう。

【0033】非晶質樹脂の軟化点は、好ましくは70~180℃、より好ましくは100~160℃、融解熱の最大ピーク温度は、好ましくは50~85℃、より好ましくは60~75℃、ガラス転移点は、好ましくは45~80℃、より好ましくは55~75℃、クロロホルム不溶率は、好ましくは0~50重量%である。なお、ガラス転移点は非晶質樹脂に特有の物性であり、融解熱の最大ピーク温度とは区別される。

【0034】なお、非晶質樹脂が2種以上の樹脂からなる場合は、その少なくとも1種、好ましくはそのいずれもが以上に説明した物性を有する非晶質樹脂であるのが望ましい。

【0035】結晶性樹脂と非晶質樹脂の重量比(結晶性ポリエステル/非晶質樹脂)は、保存性及び低温定着性の観点から、1/99~40/60が好ましく、10/90~35/65がより好ましい。

【0036】さらに、本発明のトナーには、離型剤として、ワックスが含有されていることが好ましい。ワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロープッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス、エステル系ワックス等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して含有されていてもよく、またこれらのなかでは、結着樹脂との相溶性の観点

から、カルナウバワックス及びポリエチレンワックスが好ましい。

【0037】ワックスの融点は、結晶性ポリエステル軟化点（ただし、2種以上の結晶性ポリエステルが含有される場合は、最も低い軟化点を有する結晶性ポリエステルの軟化点）よりも10℃以上、好ましくは10～50℃低いことが望ましく、その含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.5～10重量部が好ましい。

【0038】さらに、本発明の電子写真用トナーには、着色剤、荷電制御剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜含有されていてもよい。

【0039】着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれにも使用することができる。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。

【0040】荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等の正帯電性荷電制御剤及び含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体等の負帯電性荷電制御剤が挙げられる。

【0041】本発明のトナーは、混練粉砕法等により得られる粉砕トナーが好ましく、例えば、結着樹脂、着色剤等をボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機、連続式二本ロール型混練機等の混練機で熔融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができるが、本発明では、結晶性ポリエステルの分散性を高める観点からは、結着樹脂を含む成分を混練機、より好ましくは連続式二本ロール型混練機により熔融混練する工程を有する方法により得られるトナーが好ましい。さらに、トナーの表面には、必要に応じて流動性向上剤等を添加してもよい。このようにして得られるトナーの体積平均粒子径は、好ましくは3～15μmである。

【0042】なお、本発明においては、結晶性ポリエステルを所望の程度に分散させるために、例えば連続式二本ロール型混練機では高回転ロールの回転数を50～100回転/分、低回転ロールを高回転ロールより10～30回転/分低回転とし、ロール温度を70～150℃にする等適宜選択する方法、結晶性ポリエステルと非晶

質樹脂とを予め30分程度予備混合を行った後、熔融混練に供する方法、結晶性ポリエステルを微粉化した後熔融混練に供する方法、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の軟化点と混練温度を調整する方法等の調整手段がとられ得る。

【0043】本発明のトナーの軟化点は、低温定着性及び保存性の観点から、90～150℃が好ましく、110～145℃がより好ましい。

【0044】本発明の電子写真用トナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用されるが、これらの中では帯電の容易な二成分系現像剤として使用されるのが好ましい。

【0045】

【実施例】〔軟化点〕高化式フローテスター（（株）島津製作所製、CFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流れ値）-温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするとときh/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【0046】〔融解熱の最大ピーク温度及びガラス転移点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却したサンプルを昇温速度10℃/分で測定し、融解熱の最大ピーク温度を求める。また、ガラス転移点は、前記測定で最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分から、ピークの頂点まで、最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

【0047】〔結晶性ポリエステルの分散性〕水スライドグラス（厚さ1mm、幅26mm、長さ76mm）上にトナー0.1gを広げて乗せた後、軽く振って、粒子単位での観察が可能な程度に、過剰のトナーを除去する。スライドグラスを200℃のホットプレート上に乗せ、1分間放置した後、スライドグラス上のトナーを、顕微鏡「KEYENCE VH-5910・SONY COLOR VIDEO PRINTER」を用いて2000倍の倍率で観察する。結晶性ポリエステルの分散径を画像解析装置「ルーゼックス(III)」(ニレコ（株）製）により解析し、結晶性ポリエステルの分散性を以下の評価基準により評価する。

【0048】（評価基準）

1：結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%未満が直径2μm以下である。

2：結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%以上が直径0.1～2μmであり、かつ直径0.1～1μm以下の分散ドメインが50面積%未満である。

3: 結晶性ポリエステル分散ドメインの90面積%以上が直径0.1~2 μ mであり、かつ直径0.1~1 μ m以下の分散ドメインが50面積%以上90面積%未満である。

4: 結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%以上が直径0.1~1 μ mである。

5: 結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%以上が直径2 μ m以下であり、かつ直径0.1 μ m未満の分散ドメインが結晶性ポリエステルの分散ドメインの10面積%を超えているか、または分散ドメインが確認で

きない。

【0049】結晶性ポリエステルの製造例

表1に示す原料モノマー及びハイドロキノン2gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。得られた樹脂を樹脂a~cとする。

【0050】

【表1】

	樹脂 a	樹脂 b	樹脂 c
1,4-ブタンジオール	1013g(90)	1013g(90)	1013g(90)
1,6-ヘキサンジオール	143g(10)	143g(10)	143g(10)
BPA-PO ¹⁾		218g(5)	
フタル酸	1450g(100)	1450g(100)	1378g(95)
テレフタル酸			104g(5)
軟化点(℃)	122.0	113.1	112.6
融解熱の最大ピーク温度(℃)	124.6	115.8	114.3

注) 使用量の括弧内はアルコール成分、カルボン酸成分それぞれにおけるモル分率を示す。

1) ビスフェノールAのプロピレノキサイド付加物(平均付加モル数:2.2モル)

【0051】非晶質樹脂の製造例1

表2に示す原料モノマー及び酸化ジブチル錫4gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、220℃で8時間かけて反応させた後、さらに8.3kPaにて所望の軟化点に達するまで反応させた。得られた樹脂を樹脂A、Bとする。

【0052】非晶質樹脂の製造例2

表2に示す原料モノマー及び酸化ジブチル錫4gを10

0℃の熱水を通水した精留塔を装備した脱水管、窒素導入管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、180℃から210℃まで8時間かけて反応させた後、さらに8.3kPaにて所望の軟化点に達するまで反応させた。得られた樹脂を樹脂Cとする。

【0053】

【表2】

	樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C
BPA-PD ¹⁾	2000g(51.3)	2800g(72.7)	
BPA-BO ²⁾	800g(20.5)		
エチレングリコール			400g(9.5)
ネオペンチルグリコール			1200g(28.6)
テレフタル酸	600g(15.4)	400g(10.4)	1900g(45.2)
フタル酸無水コハク酸	500g(12.8)		
フタル酸		650g(16.9)	
無水トリメリット酸			700g(16.7)
軟化点 (°C)	150	92.3	143.2
融解熱の最大ピーク温度 (°C)	66.0	54.5	67.1
ガラス転移点 (°C)	62.3	50.5	64.9

注) 使用量の括弧内は重量比を示す。

1) エステル基A0プロピレート付加物(平均付加モル数:2.2モル)

2) エステル基A0エチレート付加物(平均付加モル数:2.2モル)

【0054】実施例1～3

表3に示す結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、離型剤をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、混練条件B(以下に示す)で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミルにより粉碎し分級して、体積平均粒子径が7.5 μ mの粉体を得た。得られた粉体100重量部に、外添剤として「アエロジル R-972」(日本ア

エロジル(株)製)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。得られたトナーの軟化点、結晶性ポリエステル分散性を表4に示す。

【0055】

【表3】

		結着樹脂	混練 条件	着色剤	荷電制御剤	離型剤
実施例	1	a/A/C=20/60/20	B	MOGUL-L= 4	T-77= 1	カルナバ = 1
	2	a/A/C=20/60/20	B	ECB-301= 4	LR-147= 1	カルナバ = 1
	3	a/A/C=20/60/20	B	MOGUL-L= 4	T-77= 1	SP-105= 1

注) MOGUL-L: カーボンブラック、キャボット社製

ECB-301: 青色顔料、大日精化社製

T-77: 負帯電性荷電制御剤、保土ヶ谷化学工業社製

LR-147: 負帯電性荷電制御剤、日本カーリット社製

カルナバ(カルナバックス CI): 天然ワックス、加藤洋行(株)製

SP-105(SPRAY 105): ポリエチレンワックス、サゾール社製

【0056】実施例4～9、比較例1～5

表4に示す結着樹脂及び混練条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0057】〔混練条件A〕ロール外径0.12m、有効ロール長0.8mの連続式二本ロール型混練機を使用し、高回転ロール(フロントロール)の回転数を75回転/分、低回転ロール(バックロール)の回転数を50回転/分、ロール間隙を0.0001m、高回転ロールの原料投入側の加熱媒体温度を100°C、低回転ロールの原料投入側の冷却媒体温度を80°Cに設定する。また、混合物の供給速度は4kg/時、平均滞留時間は約10分間とする。

【0058】〔混練条件B〕混練部分の全長1560m

m、スクリー径42mm、バレル内径43mmの同方向回転二軸押出機を混練に使用する。ロール回転速度を200回転/分、ロール内の加熱温度を100°Cに設定し、混合物の供給速度は10kg/時、平均滞留時間は、約18秒とする。

【0059】実施例5、比較例1及び比較例2で得られたトナーの顕微鏡写真を図1～3に示す。トナー内部の白色の斑点が結晶性ポリエステルであるが、実施例5のトナーは結晶性ポリエステルのドメインが微細に分散している(図1)のに対し、比較例1のトナーは結晶性ポリエステルが巨大な塊状で不均一に分散しており(図2)、比較例2のトナーは結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とが実質的に相溶して結晶性ポリエステルのド

メインは観察されない(図3)。

【0060】試験例1〔保存性〕

トナー4gを温度45℃湿度60%の環境下で72時間放置し、トナーの凝集の程度を目視により判断し、以下の評価基準により、保存性を評価した。結果を表4に示す。

【0061】〔評価基準〕

◎：凝集が全く認められない。

○：凝集が殆ど認められない。

×：凝集が認められる。

【0062】試験例2〔低温定着性〕

トナー4重量部とシリコンコートフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子径：90 μ m)96重量部とを10分間ターブラーミキサーにて混合して現像剤を得た。次いで、複写機「AR-505」(シャープ(株)製)を改造した装置に実装し、定着ロールの温度を90℃から240℃へと順次上昇させながら画像出しを行った。

【0063】各定着温度で得られた画像を、500gの荷重をかけた底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムで5往復擦り、擦る前後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定した。

両者の比率(擦り後/擦り前)が最初に70%を超える定着ローラーの温度を最低定着温度とし、以下の評価基準により、低温定着性を評価した。結果を表4に示す。

【0064】〔評価基準〕

◎：最低定着温度が130℃未満

○：最低定着温度が130℃以上、150℃未満

×：最低定着温度が150℃以上

【0065】試験例3〔画像均一性〕

定着温度を200℃に設定した以外は、試験例2と同様にして、5cm×12cm、平均画像濃度1.4(反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)により測定)のベタ画像を印字し、10点の画像濃度を測定した。帯電の不均一化が大きいくほど、測定箇所による画像濃度のばらつきが大きくなり、画像品質が悪化する。結果を表4に示す。

【0066】〔評価基準〕

測定した画像濃度の最大値と最小値の差が、

◎：0.2未満

○：0.2以上、0.4未満

×：0.4以上

【0067】

【表4】

		結着樹脂	濃縮条件	1ヶ-0 軟化点 (℃)	分散性	保存性	低温定着性	画像均一性
実施例	1	a/A/C=20/60/20	B	138.3	4	◎	◎	◎
	2	a/A/C=20/60/20	B	138.0	4	◎	◎	◎
	3	a/A/C=20/60/20	B	138.7	3	◎	◎	◎
	4	a/C=20/80	B	136.5	4	○	○	◎
	5	b/A=20/80	B	140.2	3	◎	○	◎
	6	c/A=20/80	B	140.7	2	◎	○	○
	7	a/A=20/80	A	130.2	3	◎	○	◎
	8	a/A/C=20/60/20	A	129.5	4	○	○	◎
	9	a/A=35/65	A	128.1	2	○	◎	○
比較例	1	a/A=20/80	B	141.3	1	◎	○	×
	2	a/C=20/80	A	127.7	5	×	○	◎
	3	a/A/B=20/60/20	B	132.3	1	◎	○	×
	4	a/A=60/40	A	125.3	2	×	◎	○
	5	A=100	A	135.1	—	◎	×	◎

【0068】以上の結果より、結晶性ポリエステルが適度に分散した実施例のトナーは、保存性、低温定着性及び画像品質のいずれにも優れていることが分かる。これに対し、結晶性ポリエステルが十分に分散していない比較例1、3のトナーは、帯電の不均一化に伴う画像の劣化が生じ、結晶性ポリエステルと非晶質が実質的に相溶した比較例2のトナーは、保存性に欠けている。また、結晶性ポリエステルの多量に含有した比較例4のトナーは保存性に、非晶質ポリエステルのみを結着樹脂とした比較例5のトナーは低温定着性に、それぞれ欠けてい

る。

【0069】

【発明の効果】本発明により、優れた低温定着性を有し、かつ保存性が良好で高品質な画像が得られる電子写真用トナーが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本明細書の実施例5で得られたトナーを示す顕微鏡写真である。なお、図1において、1目盛りは1 μ mの長さに相当する。

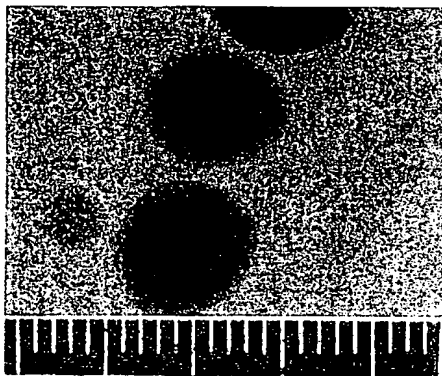
【図2】図2は、本明細書の比較例1で得られたトナー

を示す顕微鏡写真である。なお、図2において、1目盛りは1 μ mの長さに相当する。

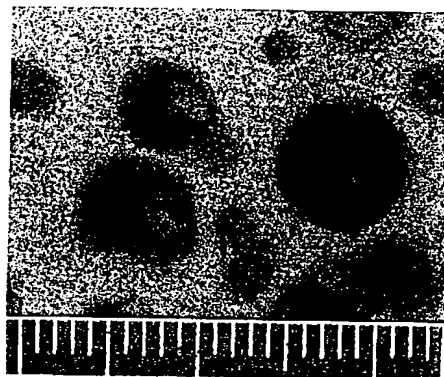
【図3】図3は、本明細書の比較例2で得られたトナー

を示す顕微鏡写真である。なお、図3において、1目盛りは1 μ mの長さに相当する。

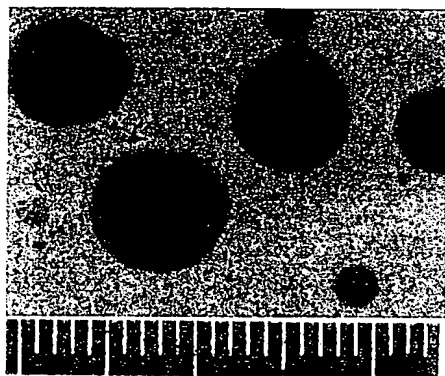
【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 丸田 将幸
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AB04 CA08 EA03 EA05
EA07